

⑫ 公開特許公報(A)

平3-185042

⑮ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)8月13日

C 08 L 27/12
C 08 K 3/22
5/00L G L
K J G
K J H7445-4 J
7167-4 J
7167-4 J ※

審査請求 未請求 請求項の数 11 (全18頁)

⑭ 発明の名称 ポリマーブレンド組成物

⑯ 特 願 平2-311250

⑰ 出 願 平2(1990)11月16日

優先権主張 ⑱1989年11月16日⑲米国(US)⑳438521

⑳ 発 明 者 ケネス ダグラス ゴ アメリカ合衆国 ミネソタ州 セント ポール, 3エム
エベル センター(番地なし)㉑ 発 明 者 ボール ニック ネル アメリカ合衆国 ミネソタ州 セント ポール, 3エム
ソン センター(番地なし)㉒ 出 願 人 ミネソタ マイニング アメリカ合衆国 ミネソタ州 セント ポール, 3エム セン
アンド マニユファ ター(番地なし)
クチュアリング カン
パニー

㉓ 代 理 人 弁理士 浅 村 皓 外3名

最終頁に続く

明細書の浄書(内容に変更なし)

明 細 書

1. 発明の名称

ポリマーブレンド組成物

2. 特許請求の範囲

(1) (a) 50～約90重量%の橋かけ可能なフッ素
化エラストマー、および(b) 10～約50重量%の本質的にフッ素を含
まない、約150℃以上の融解温度または
ガラス転移温度を有する熱可塑性ポリマー、
から成るブレンド組成物。(2) 熱可塑性ポリマーは、ポリブチレンテレフタ
ラート、ポリフェニレンスルフィド、ポリスル
ホン、ポリエーテルイミド、ポリカルボナート、
ポリジメチルフェニレンオキシド、ポリエーテ
ルエーテルケトン、およびナイロンから成る群
より選択される、請求項(1)記載の組成物。(3) フッ素化エラストマーは、1種または数種の
末端不飽和のフルオロモノオレフィンから誘導
された共重合単位から成る、請求項(1)または(2)
のいずれかに記載の組成物。(4) 組成物はさらにフッ素化エラストマーを橋か
けするための硬化剤を含む、請求項(1)より(3)ま
でのいずれか1項に記載の組成物。(5) 硬化剤はポリヒドロキシ化合物である、請求
項(4)記載の組成物。(6) さらに促進剤として有機オニウム化合物を含
む、請求項(5)記載の組成物。(7) 組成物は、硬化の後に、約150℃以上の連
続使用温度を示す、請求項(1)より(6)までのいず
れか1項に記載の組成物。(8) 組成物は、硬化の後に、メタノール中で約150
%以下の体積膨潤を示す、請求項(1)より(7)まで
のいずれか1項に記載の組成物。(9) フッ素化エラストマーは放射線により橋かけ
される、請求項(1)より(8)までのいずれか1項に
記載の組成物。(10) 組成物はさらに酸化カルシウムと水酸化カル
シウムの3:2重量比の混合物を含み、前記酸
化カルシウムと水酸化カルシウムの混合物はフ
ッ素化エラストマーの100重量部につき7～

25部の含量で使用される、請求項(1)より(9)までのいずれか1項に記載の組成物。

00 組成物はさらに、フッ素化エラストマーの100重量部につき0.5～1.5重量部の含量で使用されるジ-β-ナフチル-*p*-フェニルジアミンを含む、請求項(1)より00までのいずれか1項に記載の組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明はポリマーブレンド組成物に関する。さらに詳細には、本発明はフッ素化エラストマーと熱可塑性ポリマーのブレンドに関する。他の態様において本発明はそのような組成物を成形または押出す方法に関し、またそのような方法により製造される成形品または付形品に関する。

フッ素化エラストマーは既知の物質であり、例としてフルオロカーボンエラストマー、フッ素化熱可塑性エラストマー、フルオロシリコンエラストマー、およびホスホニトリルフルオロエラストマーがこれに含まれる。例えば、West, A.C. と Holcomb, A.G. の「フッ素化エラストマー」

(“Fluorinated Elastomers”), Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 8, pp. 500-515, 3rd ed., John Wiley & Sons, 1979 およびまた米国特許第4,158,678号(Tatemotoら)を参照されたい。

フッ素化エラストマーは熱的に安定でありかつ耐薬品性および耐溶剤性を示す。そのようなエラストマーは多くの価値ある工業的用途、例えば、Oリング、シール、ガスケット、ホースなど、を有する。しかし、これらのエラストマーは高価であり、そして完成したゴム製品への工程が複雑になることがあり、しばしば予めそのエラストマーガムと充填剤、硬化剤およびその他の補助剤を混合することが必要となる。またある製品、例えば、ホースの付加的成形は加硫の前に行われる必要がある。硬化工程はかなり多量の再使用不可能なスクラップを発生することがあり、その上、硬化製品は例えば、射出成形または押出により、再加工されることができない。

対照的に、ナイロン、アセタール、ポリエステル

ル、ポリフェニレン、およびポリカルボナートのようなエンジニアリングプラスチック、およびポリスルホン、芳香族ポリエステルおよびポリアミドイミドのような特殊熱可塑性プラスチックは容易に、例えば、射出成形または押出により、加工または再加工することができる。それらは良くバランスのとれた高い引張諸特性、圧縮およびせん断強さ、耐衝撃性を示し、かつそれらの特性を広い範囲の環境条件に亘って維持する。しかし、これらの材料は弾性体の諸特性を有しない。例えば、“Engineering Plastics”, Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 9, p. 118 ff, 3rd ed., John Wiley & Sons, 1979を参照されたい。

熱可塑性エラストマーは弾性と熱可塑性プラスチックの両者の特徴を共に有する既知の物質である。これらの材料はその製造の容易なことと一般的に良好な物理特性のために工業用途においてますます広く好まれてきている。熱可塑性プラスチックは主として2種類があり、(1)弾性および可塑

性のポリマー鎖セグメントを含むブロックおよびグラフト共重合体、および(2)エラストマーと熱可塑性プラスチックのブレンドである。後者の部類の例に含まれるものは、例えば、エチレン/プロピレンゴム(EPPM)とポリオレフィン熱可塑性プラスチック(例えば、ポリプロピレンまたはポリエチレン)とのブレンドのように、炭化水素エラストマーと熱可塑性プラスチックのブレンドである。例えば、Coran, A and Patel, R.

“Rubber-Thermoplastic Compositions., Part I,” Rubber Chemistry and Technology, Vol. 53, p. 141 ff, Rubber Division, American Chemical Society, 1980; およびまた米国特許第4,130,535号(Coranら)を参照されたい。エラストマーブレンド成分は、弾性を向上させかつ熱可塑性エラストマーの諸特性を改良するため、例えば、減少した永久歪、改良された極限機械的強さ、改良された耐疲労性、より大なる耐流体性、改良された高温実用性などのためにしばしば橋かけされる。それらはまた熱可塑性プラスチック加工装置を使用

して速やかに完成した部品に製作されることができ、また完成部品への製作の間の加硫は必要でない。例えば、Coran A.Y., の「動的に加硫されたエラストマー／熱可塑性プラスチックブレンドに基づく熱可塑性エラストマー」

("Thermoplastic Elastomers Based on Elastomer-Thermoplastic Blends Dynamically Unlcanized, Thermoplastic Elastomers " 総説、第7章、第133頁以降、Legg, N. R. 編、Hanser Publishers, 1987年発行) を参照されたい。

上述の熱可塑性エラストマーは多くの望ましい特性を有しているが、向上した高温性能および改良された耐流体性(例えば、耐油性および耐アルコール性)を有する熱可塑性エラストマーが求められている。

米国特許第4,713,418号(Logothetis ら)は硬化部位を含むフルオロエラストマーおよびテトラフルオロエチレンの熱可塑性共重合体のブレンドを開示している。熱可塑性プラスチックの有効含量はフルオロエラストマーの100部につき2～

50部であるといわれている。この組成物は無定形フルオロエラストマーのマトリックス中に分散されたテトラフルオロエチレンの熱可塑性共重合体の微粒子から成っている。

ヨーロッパ特許出願第0168020 A 2号(Pazos ら)は、連続相としての結晶性熱可塑性フルオロカーボン樹脂および無定形の硬化されたフルオロエラストマーの分散相のブレンドを開示している。その分散相はこの二相組成物の50～90重量%を構成している。

Acta Polymerica 37 (7), p. 464-467(1986)においてP.M. Chacatrian らは30重量%までのフルオロカーボンエラストマーを含むポリ塩化ビニルブレンド組成物を開示している。動的弾性率と力学的損失係数の温度依存性が2種の異なるフルオロエラストマーについて測定された。

日本特許出願第J P 63-81159号(Ono ら)は、(A) 99-1重量%のポリエーテルエステルアミド、および(B) 1-99重量%の、アクリルゴム、共役ジエン-ビニルシアンゴムと水素化ゴ

ム、およびフッ素ゴムから選択されるゴム成分より成る熱可塑性エラストマー組成物を開示している。そのフッ素ゴムは、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体を含む。したがって、この組成物はエラストマー材料のブレンドである。

日本特許公告(B 2) 昭第62-14574号(Miyata ら)はフッ素ゴムと1～60重量%のアクリルポリマーとのブレンドまたは混合物の有機溶媒溶液を開示している。このフッ素ゴムはフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体およびフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体を含む。アクリルポリマーの1例はメチルメタクリレートとn-ブチルアクリレートの50:50共重合体である。ブレンドは固体ポリマーの混合により、または低分子量ケトン中のポリマー溶液の混合により調製される。その固体混成材料は成形部品を作るために使用されることができ、あるいはポリマーブレンドの溶液からフィルムが流延されてできる。ア

クリルポリマーは150℃よりかはるかに低いガラス転移温度を有する。

米国特許第4,472,557号(Kawashima ら)は100重量部のポリフッ化ビニリデンと1～100重量部の弾性フルオロ炭化水素樹脂からなる樹脂組成物を開示している。フルオロ炭化水素樹脂は本質的に、室温より下のガラス転移温度を有するフッ素含有弾性体ポリマーと、ポリフッ化ビニリデンから成る第2のセグメントから成り、そして後者は第1のセグメントに少なくとも一部グラフトされている。この組成物中に炭化水素プラスチックは存在しない。

G. Moggi らは、International Rubber Conference, October 15-18, 1985 で発表されたFull Text p. 838-843 において、フルオロエラストマー(FKM)と他の種類のポリマー(無定形または半結晶性)、1～10phr、のブレンドを開示している。これらのポリマー添加物のムーニー粘度および硬化挙動への効果についてデータが報告されている。この報文は、"Technoflon" F O R 7 0 (フッ化

ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体)と次のポリマー、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリエチレングリコール、ポリエビクロロヒドリンなど、とのブレンドによる結果を述べている。可塑性ポリマーの低い含量のために、これらのブレンドは良好な再加工性を示さない。

日本特許出願公開第J62-218446号(Yamaguchiら)はポリアリーレンスルフィド(例えば、ポリフェニレンスルフィド)と熱可塑性フッ素樹脂ゴムのブレンドを開示している。後者の物質は、1ブロックより多くの分子量2,000-500,000の硬いセグメント(A)と、1ブロックより多くの分子量20,000-1,500,000の軟いセグメント(B)との、A/Bの比5-60/40-95のブロック共重合体である。使用された熱可塑性フッ素樹脂の例に含まれるものはフッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレン/テトラフルオロエチレン(モル比50/30/20)からの軟いセグメント(85%)と、ヘキサフルオロプロピレン/テトラフルオロエチレン(モル比50/50)からの

硬いセグメント(15%)である。熱可塑性フッ素樹脂の重量はポリフェニレンスルフィド各100部につき0.1-60部と記載されている。これらのブレンドはプラスチックであって、エラストマーではない。

米国特許第4,395,512号(Kubotaら)は、100重量部のポリフェニレンスルフィド樹脂、10-300部の無機充填剤および1-100部のフッ素ゴム(未硬化の)から成るポリフェニレンスルフィド樹脂組成物を開示している。なお前記フッ素ゴムは特定の粘度を有するものである。

好まれるフッ素ゴムはフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体およびこれらのモノマーとテトラフルオロエチレンの共重合体である。これらの組成物は良好な機械的特性、例えば、耐衝撃および耐亀裂性、および耐熱衝撃性を有するといわれている。

従来の技術のフルオロエラストマー組成物は、熱可塑性エラストマー組成物を含めて、いずれも望ましい組合せの高い熱安定性、低い溶剤体積膨

潤率、優れた物理特性および再加工の容易さを有しない。

現在までに、本発明の組成物により示される諸利点を有する、フッ素化エラストマーとフッ素を含まない熱可塑性ポリマーのブレンド組成物が提供されたことはなかった。

本発明によれば、フッ素化エラストマーおよび本質的にフッ素を含まない、特定の最低の融解温度またはガラス転移温度を有する熱可塑性ポリマーから成るブレンド組成物が提供される。これらの組成物はフッ素化エラストマーと熱可塑性ポリマーを、その熱可塑性ポリマーの融解温度より上の、またはもし熱可塑性ポリマーが無定形である場合にはガラス転移温度より上のある温度で混合することにより調製される。

好ましい実施態様において、前記ブレンド組成物は、

- (a) 50~約90重量%の橋かけ可能なフッ素化エラストマー、および
- (b) 10~約50重量%の本質的にフッ素を含

まない、約150℃以上の(好ましくは約180℃以上の)融解温度またはガラス転移温度を有する熱可塑性ポリマー、

から成る。

これらのブレンド組成物は非常に良好な加工性を示す。例えば、これらの組成物は容易に成形されて(例えば、射出成形または押出成形されて)従来慣用のプラスチックと同様にすべての所望の形状にすることができる。フッ素化エラストマーは通常、成形される前に少なくとも部分的に硬化される。例えば、組成物が自立しかつその形を維持できるため十分な集結度を有するように、それは十分に硬化される。換言すれば、このエラストマーは動的段階(すなわち、熱可塑性ポリマーがエラストマーと混合される工程の間に)において通常少なくとも部分的に硬化または橋かけされる。

硬化された組成物は、熱可塑性エラストマーの諸特性を示すことに加えて、非常に良好な引張強さおよび耐溶剤性を示す。さらに、硬化された組成物は再加工できる。すなわち、それらは成形、

押出しされることができ、あるいはその他の方法で化学的改変なしに再循環されることができる。こうして、硬化された組成物またはスクラップ材料を切断、粉碎、または微粉碎して所望の粒子の大きさを得ることができ、それから普通の仕方で加工装置（例えば、成形機または押出機）に簡単に供給することができる。

本発明の組成物は従来の熱可塑性材料と同様に取扱いかつ加工することができるので、加工の速度は、純粋のエラストマーを使用して可能な速度よりも速い。

本発明のブレンド組成物は硬化された（または後で硬化された）フッ素化エラストマーと熱可塑性ポリマーの別々に分れた相を含む。硬化された組成物の引張強さと耐溶剤性は、硬化されたフッ素化エラストマー単独により示されるそれらの特性よりも良い。

本発明のブレンド組成物のその他の利点は以下の詳細な説明から明らかになるであろう。

本発明の組成物は橋かけ可能なフッ素化エラス

トマーおよび約150℃以上の（好ましくは約180℃以上の）融解温度またはガラス転移温度を有する本質的にフッ素を含まない熱可塑性ポリマーを含む。

本発明において有用な橋かけ可能なエラストマーは既知のフッ素化ポリマーまたはゴムであり、それらはフルオロカーボンエラストマー（本発明のためフッ素化熱可塑性エラストマーを含む）、フルオロシリコンエラストマー、およびホスホニトリルフルオロエラストマーを含む。そのようなエラストマーは、例えば、West, A.C.とHolcomb, A.G.の「フッ素化エラストマー」("Fluorinated Elastomers"), Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 8, pp.500-515, 3rd ed., John Wiley & Sons, 1979 およびまた米国特許第4,158,678号(Tatemoto ら)に記載されている。そのようなエラストマーおよびそのため適当な硬化系は、例えば、米国特許第4,233,421号(Worm), 第4,263,414号(Kolb), 第4,446,270号(Guenther), および第4,762,891号(Albin), およ

びそこに引用された文献に記載されている。

適当なフルオロカーボンエラストマーの例に含まれるものは、1種または数種の末端不飽和のフッ素化モノオレフィンと、任意の炭化水素オレフィンで、例えば、エチレン、プロピレン、および1-ブテンから選択されるものとの共重合体である。2種以上のフルオロカーボンエラストマーのブレンドまたは混合物もまた本発明に使用することができる。

本発明に有用な市販のフルオロカーボンエラストマーは商品名 "Fluorel", "Kel-F", "Viton", "Technoflon", "Aflas", "Miraflon" および "Dai-el" で販売されている製品を含む。本発明に従って使用されるポリマーの中には、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロペン、クロロトリフルオロエチレン、2-クロロペンタフルオロプロペン、フッ素化メチルビニルエーテル、テトラフルオロエチレン、1-ヒドロペンタフルオロプロペン、ジクロロジフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、1,1-クロロフルオロエ

チレン、1,2-ジフルオロエチレン、プロモトリフルオロエチレン、プロモジフルオロエチレン、およびプロモテトラフルオロブテンの群から選択されるモノマーの弾性体共重合体である。

これらのモノオレフィンは2種以上のグループで互いに共重合されてよい。それらはまたエチレンまたはプロピレンのような他のオレフィン化合物との共重合体であってもよい。

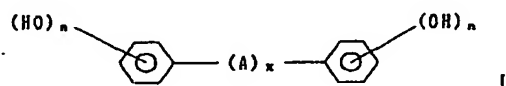
好まれるエラストマーはフッ化ビニリデンと、各二重結合炭素に少なくとも1つのフッ素原子を含む少なくとも1種の末端不飽和フルオロモノオレフィンとの共重合体であり、前記フルオロモノオレフィンは各炭素原子がフッ素塩素、水素、低級フルオロアルキル基、または低級フルオロアルコキシ基によってのみ置換されたもので、特にヘキサフルオロプロペン、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、および1-ヒドロペンタフルオロプロペンである。特に好まれるものは、米国特許第3,051,677号(Rexford)および第3,318,854号(Konn ら)に記載のようなフッ化

ビニリデンとヘキサフルオロプロペンを共重合させることにより製造されるフッ素化エラストマー、および米国特許第2,968,649号(Pailthorpe)に記載のようなフッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロペン、およびテトラフルオロエチレンを共重合させることにより製造される共重合体である。ヘキサフルオロプロペンとフッ化ビニリデンの弾性体共重合体であって、約15～約50モル%のヘキサフルオロプロペンを含み、任意に30モル%までのテトラフルオロエチレンの加わったものがこの好まれる部類の実例である。いろいろなフッ素化エラストマーの混合物またはブレンド、およびいろいろな粘度または分子量のフルオロエラストマーの混合物またはブレンドもまた適当である。

フッ素化エラストマー成分の硬化または橋かけは、熱可塑性ポリマーとの混合作業の間に、後者の融解またはガラス転移温度より上で動的に行われることが好ましい。硬化はフッ素化エラストマーのため慣用の硬化剤により達成することができ、

son)、および第4,233,421号(Worm)に記載されており、そして芳香族ポリヒドロキシ化合物および脂肪族ポリヒドロキシ化合物、並びに前記化合物の誘導体を包含することができる。又、複数のポリヒドロキシ化合物のブレンドも本発明で利用できる。

代表的な芳香族ポリヒドロキシ化合物は次のものを含む。すなわち、ジー、トリ、およびテトラヒドロキシベンゼン、ナフタレン、アントラセン、及びアントラキノンおよび次式のビスフェノールである。



上式中Aは2価の、1～13炭素原子の脂肪族、脂環族または芳香族の基、またはチオ、オキシ、カルボニル、スルフィニル、またはスルホニル基である。Aは任意に1つ以上の塩素またはフッ素原子により置換される。xは0または1である。

そして硬化剤または硬化手段の選択はエラストマーのポリマー鎖中に存在する硬化部位の性質(すなわち、硬化部位が主鎖にあるか、側鎖基にあるか、または両方共にあるか)にかかわるであろう。

求核的硬化剤(例えば、ポリヒドロキシおよびジアミン化合物)をフルオロカーボンエラストマーを硬化させるために使用することができる。本発明において役立つポリヒドロキシ化合物の硬化剤および有機オニウム促進剤(または共硬化剤)は米国特許第4,882,390号に記載されている。硬化はまた過酸化物硬化剤を使用してかまたは放射線により(例えば、コバルト60源により、または電子線放射により)達成することができる。

本発明において役立つ好ましい硬化系はポリヒドロキシ化合物とオニウム化合物の組合せから成る。ポリヒドロキシ化合物はフルオロカーボンエラストマー用の橋かけ剤として作用することのできるものである。そのようなものは公知であり、また当該技術分野において、例えば、米国特許第4,259,463号(Moggi)ら、第3,876,654号(Patti-

nは1または2である。そしてポリヒドロキシ化合物のどの芳香族環も任意に少なくとも1つの塩素、フッ素、または臭素の原子、あるいはカルボキシル、アルキル、またはアシル(例えば、 $-COR$ 、但しRはC₁～C₁₃。アルキル、アリール、またはシクロアルキル基である)基により置換されることができる。上記のビスフェノール式から、いずれの環においても $-OH$ 基はどの位置(第1の位置、すなわち、A基が環に付いている炭素原子以外の位置)にも付着できることは理解されよう。特定の芳香族ポリヒドロキシ化合物は4,4'-チオジフェノール、イソプロピリデン-ビス(4-ヒドロキシベンゼン)(すなわち、ビスフェノールA)、ヘキサフルオロイソプロピリデン-ビス(4-ヒドロキシベンゼン)(すなわち、ビスフェノールAF)を含み、そして米国特許第4,233,421号(Worm)および米国特許第4,882,390号に記載または例証されている。

代表的な脂肪族ポリヒドロキシ化合物はフルオロ脂肪族ジオール、例えば1,1,6,6-テト

ラヒドロオクタフルオロヘキサンジオール、および米国特許第4,358,559号(Holcombら)およびそこに引用された文献に記載されているような他のものを包含する。橋かけ剤として使用できるポリヒドロキシ化合物の代表的なポリヒドロキシ誘導体は米国特許第4,446,270号(Guentherら)に記載されており、そして例えば、2-(4-アリロキシフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパンを含む。

好ましいポリヒドロキシ化合物は、ビスフェノールAおよびビスフェノールAFのような式(I)を有する芳香族ポリヒドロキシ化合物である。式Iに含まれない好ましい芳香族ポリヒドロキシ化合物はアントラフラビン酸(すなわち、2,6-ジヒドロキシアントラキノン)である。2種以上のポリヒドロキシ化合物のブレンドを本発明において使用することができる。ある与えられた組成物において1つのポリヒドロキシ化合物が他のものに変る場合に、当業者は特定の用途のため適当な硬化速度を与えるような硬化時間と温度を選択

することができるであろう。

フルオロカーボンエラストマー用の共硬化剤または加硫促進剤として役立つ有機オニウム化合物はルイス塩基(例えば、ホスフィン、アミン、エーテルまたはスルフィド)の共役酸であり、前記のルイス塩基を適当なアルキル化剤(例えば、ハロゲン化アルキルまたはハロゲン化アシル)またはルイス酸(例えば、塩化ニッケル、塩化マグネシウムなど)と反応させ、結果としてルイス塩基の電子供与性原子の原子価および有機オニウム化合物上の陽電荷の拡大を生ぜしめることにより形成されることができる。本発明において役立つ有機オニウム化合物の多くは、有機または無機のモイエティに結合された少なくとも1つのヘテロ原子、すなわちN、P、S、Oのような非炭素原子を含有する。

本発明における使用に適する有機オニウム化合物は当技術分野において知られておりかつ記載されている。例えば、米国特許第3,655,727号(Patelら)、第3,712,877号(Patelら)、第3,857,807号

(Komietani)、第3,686,143号(Bowman)、第3,933,732号(Schmiegell)、第3,876,654号(Pattison)、第4,233,421号(Worn)、第4,259,463号(Moggiら)、第4,673,715号(Caywood)、第4,833,212号(Yamadaら)、第4,748,208号(Kasaharaら)、第4,501,858号(Moggi)、米国特許第4,882,390号を参照されたい。またWest, A. C and Holcomb, A. G.

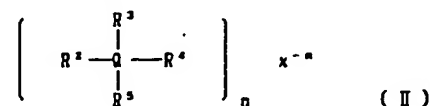
"Fluorinated Elastomers", Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 8, 3rd Ed., John Wiley & Sons, Inc., pp. 500-515 (1979)も参照されたい。有機オニウム化合物の混合物もまた本発明において有用である。

有機オニウム化合物は第4級有機オニウム化合物を包含し、例えばアンモニウム、アルソニウム、ホスホニウム、スチボニウム、アミノ-ホスホニウム、ホスホラン(例えば、トリアリールホスホラン)、およびイミニウム化合物から成る群より選択されるものである。有機オニウム化合物はまたスルホニウム化合物も含む。

第4級有機オニウム化合物の一種類は、陰イオ

ンとイオンの結合された有機化合物であり、ここでは少なくとも1つの窒素、リン、ヒ素またはアンチモンの原子が4つの有機モイエティに結合されている。他の種類の第4級有機オニウム化合物では、窒素、リン、ヒ素またはアンチモンの原子は環式構造の中のヘテロ原子であることもある。例えば、8-ベンジルー1,8-ジアゾビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムクロリドである。

ここにおける一種類の第4級オニウム化合物は、相対的に陽のおよび相対的に陰のイオン(リン、ヒ素、アンチモンまたは窒素の原子は一般に陽イオンの中心原子を構成している)を広く含んでおり、これらの化合物は一般にアンモニウム、ホスホニウム、アルソニウム、またはスチボニウム塩または化合物として知られており、次の一般式を有するものである。



上式中Qは窒素、リン、ヒ素、およびアンチモンから成る群より選択される。Xは有機または無機の陰イオン(例えば、ハライド、スルファート、アセタート、ホスファート、ホスホナート、ヒドロキシド、アルコキシド、フェノキシド、ビスフェノキシドなど)である。nは陰イオンXの原子価に等しい。 R^1, R^2, R^3 , および R^4 はアルキル、アリール、アルケニル、またはそれらの組合せから成る群より選択される。 R^1, R^2, R^3 , および R^4 は塩素、フッ素、臭素、シアノ、 $-OR$ 、および $-COOR$ モイエティにより置換されることができ、前記Rは $C_1 \sim C_8$ のアルキル、アリール、アラキル、アルカリール、およびアルケニルから成る群より選択される。前記のR基のいずれかの一对が互いにおよびQ原子と結合されてヘテロ環を形成することができる。しかし、フルオロカーボシエラストマーがフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレンおよびプロピレンから誘導されており、かつポリヒドロキシ化合物がビスフェノールAFである組成物においては、Qはリ

ンであり、Xはクロリド陰イオンであり、nは1であり、 R^1, R^2, R^3, R^4 , および R^5 の各基のうち3つはフェニルモイエティであり、残りのR基はベンジルモイエティであることができない。

特に好ましい種類の第4級有機オニウム化合物は一般式(II)を有しかつ基 R^1, R^2, R^3, R^4 , または R^5 の少なくとも1つはアルキルまたはアルケニルである。この好ましい種類の代表はテトラブチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムブロミド、テトラヘキシルアンモニウムクロリド、テトラヘプチルアンモニウムクロリド、(トリブチル-アリルホスホニウムクロリド、)トリブチルベンジルホスホニウムクロリド、ジブチルジフェニルホスホニウムクロリド、テトラブチルホスホニウムクロリドおよびトリブチル(2-メトキシ)プロピルホスホニウムクロリドなどの化合物である。

本発明において役立つ他の一種類の第4級有機オニウム化合物は当技術分野の文献に記載のある

アミノ-ホスホニウム化合物である。例えば、米国特許第4,259,463号(Moggiら)および米国特許第4,882,390号を参照されたい。

本発明において役立つ他の一種類の第4級有機オニウム化合物はホスホラン化合物、例えば、トリアリールホスホラン化合物である。後者の化合物の若干は既知であり、当技術分野の文献、例えば、米国特許第3,752,787号(de Brunner)に記載されており、また米国特許第4,882,390号にも記載されている。

本発明において役立つ他の一種類の第4級有機オニウム化合物はイミニウム化合物である。このような本発明において有用な化合物は既知でありかつ米国特許第4,748,208号(Kasahara)および第4,501,858号(Moggi)、および米国特許第4,882,390号に記載されている。

その他の代表的な有機オニウム化合物に含まれるものはフェニルトリメチルアンモニウムクロリド、テトラプロピルアンモニウムブロミド、テトラヘプチルアンモニウムブロミド、テトラメチル

ホスホニウムクロリド、テトラメチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムクロリド、ブロミド、テトラフェニルホスホニウムクロリド、テトラフェニルアルソニウムクロリド、テトラフェニルスチボニウムクロリド、8-ベンジル-1,8-ジアゾビシクロ[5.4.0]7-ウンデセニウムクロリド、ベンジルトリス(ジメチルアミノ)ホスホニウムクロリド、およびビス(ベンジルジフェニルホスフィン)イミニウムクロリドなどである。

本発明において役立つスルホニウム化合物は知られておりかつ当技術文献に記載されている。例えば、米国特許第4,233,421号(Horn)を参照されたい。簡単に述べれば、スルホニウム化合物は硫黄を含む有機化合物であり、その中で少なくとも1つの硫黄原子は1~20の炭素原子を有する3つの有機モイエティと炭素-硫黄共有結合により共有結合で結ばれておりかつイオン的に陰イオンと結ばれている。前記の有機モイエティは同一または異なることができる。これらのスルホニウ

ム化合物は1つより多くの相対的に隔の硫黄原子を有することがあり、例えば、

$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}^+(\text{CH}_2)_4\text{S}^+(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 2\text{Cl}^-$ および2つの炭素-硫黄結合は2価の有機モイエティの炭素原子の間にあり、すなわち、硫黄原子が環式構造の中のヘテロ原子であることもある。

その他の有用な種類の有機オニウム化合物はある二環式ジアミンの二価金属錯体を含む。その例に含まれるものは1, 8-ジアザビシクロ〔5. 4. 0〕ウンデセン-7および1, 5-ジアザビシクロ〔4. 3. 0〕ノネン-5と、塩化マグネシウム、塩化ニッケル、および塩化亜鉛から選択される塩との錯体である。米国特許第4,833,212号(Yamada ら)を参照されたい。

ブレンド組成物のフルオロエラストマーのための硬化系におけるその他の成分は酸受容体である。酸受容体は無機または有機の化合物であることができる。有機の酸受容体はステアリン酸ナトリウムおよびシュウ酸マグネシウムを含む。しかし、酸受容体は一般に無機塩基であり、酸化マグネシ

ウム、酸化鉛、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、二塩基亜リン酸鉛、酸化亜鉛、炭酸バリウム、水酸化ストロンチウム、炭酸カルシウムなどを包含する。酸受容体は単独にまたは組合せて使用されることができ、好ましくはフルオロエラストマー成分の100重量部につき2〜約30部の範囲の量で使用される。本発明の特に好まれる組成物は、フルオロエラストマー成分の100重量部につき7〜約25部の範囲の量で酸化カルシウムと水酸化カルシウムの3:2重量比混合物を含む。驚いたことには、前記に規定された比と含量でこれらの酸受容体を使用すると硬化された組成物のより高い熱安定性を結果としてもたらすことが測定された。

硬化性組成物はまた1種以上の酸化防止剤化合物を含有することもある。そのような化合物は公知であり、例えば、Nicholas, P.P., Luxeder, A. M., Brooks, L.A., Hommes, P.A., "Antioxidants and Antiozonants," Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol.3, pp. 128-142,

3rd ed., John Wiley & Sons, 1978を参照されたい。好ましい酸化防止剤は、硬化性組成物の中に組込まれたとき、結果として硬化された組成物の熱安定性の向上をもたらすものである。一般にそのような好ましい酸化防止剤は約180℃以上の、好ましくは約200℃以上の、融点を有する。代表的な種類の好ましい酸化防止剤は「アミン型」の酸化防止剤であり、それに含まれるものはケトン-アミン縮合生成物、ジアリールジアミン、ジアリールアミン、およびケトン-ジアリールアミン縮合生成物である。1つの特に有用なジアリールジアミン化合物はジ-β-ナフチル-p-フェニレンジアミンであり、R.T.Vanderbilt Company, Inc.から発売の"AGERITE WHITE"として市場で入手できる。これらの酸化防止剤は0〜3部の範囲の量で使用することができる。好ましくは、フルオロエラストマー成分の100重量部につき0.5〜3部、そして最も好ましくは0.5〜1.5部の量で使用される。一般に、硬化性組成物の最大の熱安定性は酸化防止剤と酸化カルシウムおよび

水酸化カルシウムの混合物の両者を前記の重量比で使用することにより達成されることができる。硬化性組成物はまた1種または数種のジオルガノ硫黄酸化物を含有することもある。前記ジオルガノ化合物は、他の成分と共に組成物中に配合されると、組成物の硬化速度を増すように作用することができる。前記ジオルガノ化合物は当業界に知られており、かつ例えば、米国特許第4,287,320号(Koib)に記載されている。代表的なジオルガノ硫黄酸化物にふくまれるものはジメチルスルホン、テトラメチレンスルホン、およびビス(4-クロロフェニル)スルホンである。その他のジオルガノ硫黄酸化物は米国特許第4,287,320号(Koib)に記載されている。

本発明において役立つ適当な熱可塑性ポリマーは約150℃以上の、好ましくは180℃以上の、融点(またはガラス転移温度)を有するものを包含する。2種以上の熱可塑性ポリマーの混合物またはブレンドも、もち論、本発明において使用されることができる。

代表的な種類の有用な熱可塑性ポリマーに含まれるものは、例えば、ポリアミド（例えば、ナイロン6、ナイロン11、ナイロン66、ナイロン46、ナイロン610など）、ポリエステル、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリスルホン、ポリエーテルイミド、ポリカルボナート、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリフェニレン、およびそれらの混合物である。

第1A表は若干のそのような適当な熱可塑性ポリマー並びに販売者または発売元、知られている商品名、およびこれらのポリマーの公表されたガラス転移および融解温度を表に記載している。

その他の補助剤および添加剤も組成物中に存在することができ、そしてある場合には最良の結果のために必要である。そのような補助剤および添加剤に含まれるものは酸受容体（例えば、カルシウムとマグネシウムの酸化物）、酸化防止剤、充填剤または強化剤（例えば、カーボンブラック、シリカなど）である。一般に言って、不活性充填剤は所望の物理特性の損失を避けるためにフルオ

ロカーボンエラストマーの100重量部につき約30重量部を超過する量に使用されてはならない。

好ましくは、フルオロエラストマーは、エラストマーとプラスチック成分の熔融混合の前、その間またはその後のいずれかにおいて硬化されなければならない。以下の例に使用されるフルオロカーボンエラストマーガムを第1B表に示す。

第1A表 熱可塑性ポリマー

記 号	熱可塑性プラスチック	商 品 名	発 売 元	T _g , C	T _m , C
P1	ポリブチレンテレフタレート	—	Aldrich	66	227
P2	ポリフェニレンスルフィド	—	Aldrich	150	285
P3	ポリフェニレンエーテルスルホン	VICTREX	ICI Americas	224	*
P4	ポリスルホン	UDEL	Amoco	190	*
P5	ポリエーテルイミド	ULTEM	GE Plastics	217	*
P6	ポリカルボナート	—	Aldrich	150	267
P7	ポリジメチルフェニレンオキシド	—	Aldrich	211	268
P8	ポリエーテルエーテルケトン	VICTREX	ICI Americas	143	334
P9	ナイロン6	ULTRAMID	BASF	62.5	220
P10	ナイロン66	VYDYNE	Monsanto	45	267
P11	ナイロン11	RILSAN	Atochem	46	186
P12	ナイロン610	TEXALON	Texapol	40	215

註: P3, P4およびP5は無定形プラスチックであり、上記のように、ガラス転移すなわち、軟化温度のみを示す。

ナイロン6 は反復する主鎖単位 $[-NH(CH_2)_5CO-]$ を有するポリ(カプロラクタム)である。

ナイロン66は反復する主鎖単位 $[-NH(CH_2)_4NHCO(CH_2)_4CO-]$ を有するポリ(ヘキサメチレンアジバミド)である。

ナイロン11は反復する主鎖単位 $[-NH(CH_2)_{10}CO-]$ を有するポリ(ウンデカノアミド)である。

ナイロン610 は反復する主鎖単位 $[-NH(CH_2)_8NHCO(CH_2)_6CO-]$ を有するポリ(ヘキサメチレンセバサミド)である。

第1B表 フルオロエラストマーゴム組成
モノマー組成、モル% ……

名称	CH ₂ =CF ₂	CF ₂	CF ₂ =CF ₂	CF ₂ -CF ₂	CH ₂	CH=CH ₂	ムーニー 粘度
A-0	80	20					0
A-20	80	20					20***
A-100	80	20					100
A-115	80	20					115
B-85	66	18		16			85
C-35	65	11		24			35
D-66	32			41	27		66
E	("Dai-el" T-530)**						

*ML 1+10 @ 121°C.

** A Daikin Industries, Ltd. より入手できるフッ素化熱可塑性エラストマーブロック共重合体。硬いセグメントはエチレン/テトラフルオロエチレン共重合体であり、軟いセグメントはフッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体である。

** ML 1+10 @ 100°C

一般的な熱可塑性エラストマーの処方(第2表)、配合および硬化のための操作手順、物理特性の測定、溶剤膨潤性の測定および再加工を以下に述べる。

そこにおよび以後のすべての表に記載されるすべての量のエラストマーの100重量部についての部数、略号“phr”、またはエラストマー100部についてのミリモル数、略号“mmhr”である。

配合物の橋かけがプラスチックのガラス転移または融解温度より上でさらに追加の15分間に生じせしめられる。高いT_mまたはT_gのプラスチックのためには、その場合混合は約260°C以上で行われるが、そのブレンド品は冷却されてから約260°Cで硬化される。あるいはその代りに、硬化を放射線によりなすことができる。そのような場合には、硬化は混合の後、そして好ましくは製品を成形した後に行われる。

物理特性測定 かくして生成する橋かけされた熱可塑性エラストマーはレオメーターから取り出されて、室温(約22°C)に冷却され、二本ロールラバーミル上で練られて粗製シートにされ、約150°C~175°Cの温度で60~120分の間風乾されてから、275MPa(メガパスカル)の圧力と230~250°Cの温度で圧縮成形することにより約2mm厚さの滑らかなシートにされる。その滑らかな熱可塑性エラストマーシートから試験片が切り取られて、そして次の物理特性が測定される。

第2表

成分	量
フルオロカーボンエラストマーゴム	100
酸化マグネシウム(phr)	0-3 (好ましくは0)
水酸化カルシウム(phr)	0-20 (好ましくは3-10)
酸化カルシウム(phr)	0-20 (好ましくは4-15)
酸化防止剤(phr)	0-3 (好ましくは0.5-1.5)
プラスチック(phr)	10-50 (好ましくは15-40)
ポリヒドロキシシ(またはポリアミン)化合物(mmhr)	1-15 (好ましくは3-10)
オニウム化合物*(mmhr)	0.2-10 (好ましくは1-4)

* ポリヒドロキシ化合物と共に使用された。

配合および硬化 前記の処方成分は、Haake Rheocord Rheometer またはその他の適当な混合装置(例えば、Brabender またはBanbury ミキサー、または配合押出機)の中で、フルオロカーボンエラストマーゴム、酸受容体(酸化マグネシウム、水酸化カルシウムおよび任意の酸化カルシウム)、および熱可塑性(プラスチック)成分をプラスチックのガラス転移または融解温度より上で10分間以上混合することにより配合される。約10分後、ポリヒドロキシ化合物硬化剤およびオニウム促進剤(またはその代りに、ポリアミン硬化剤)がまだ混合の行われている間に添加される。前記

破断点引張強さ	ASTM D 412-75
破断点伸び率	ASTM D 412-75
100%伸び率におけるモジュラス	ASTM D 412-75
硬さ	ASTM D2240-75

方法A

溶剤膨潤特性 溶剤膨潤特性は熱可塑性エラストマーの硬化試験片で ASTM D-471 (引用によりここに組み込まれる)に従い、メタノールとフェーエルC(イソオクタン/トルエン:50/50)中に72時間22°Cで、および ASTM No.3 オイル中に72時間177°Cで測定される。

熱安定性 硬化性組成物の熱安定性は硬化された2.5cm直径×0.3cm厚さの硬化性組成物の試料を空気循環炉内で260°Cに置くことにより測定される。試料の重量損失が炉内の1時間後と、炉内の22時間後に測定される。1時間後と22時間後における試料の重量損失が大きければ大きいほど、その硬化性組成物の熱安定性は低い。

再加工された熱可塑性エラストマーの特性

本来の硬化された熱可塑性エラストマー、およ

び切断試料の調製から出るスクラップを再練してから、2 mm厚さのシートに圧縮成形し、そして物理特性と溶剤膨潤性が測定される。

本発明の組成物は次のことを示す。

- (a) 150℃以上、好ましくは180℃以上、
の「連続使用温度」、および
- (b) メタノールと炭化水素燃料および油の中で
約150%以下の、好ましくはメタノール
中で100%以下およびASTMフェUEL Cと
ASTMオイルNo.3中で25%以下の体積膨潤。

ここで「連続使用温度」は、その組成物から成るある製品（例えば、Ｏリングまたはシール）がある用途においてある長い期間に亘って性能の實質的低下なしに作用することができる最高の温度と定義される。この温度は、いろいろな温度における熟成の後に物理－機械的諸特性の測定（ここに報告されるような）により時間の関数として決定される。連続使用温度は、その温度において1000時間（または40日）の後に引張強さが50%より多く低下しない温度である。本発明のすべての

組成物は150℃以上の連続使用温度を示す。

実施例 比較例 C 1, C 2, C 3 および実施例 1

本発明の数種の熱可塑性エラストマー組成物の組成および特性を、3種の比較例と共に、第3表に示す。それらの比較例においては、フッ素を含まない熱可塑性ポリマーは組成物に加えられなかった。

[illegible]

a. 前記第18表のフルオロカーボンエラストマー組成を参照されたい。

a. HUBERLITE D
b. MAGLITE D
c. ASTM N-990 ("Thermax" 発売元 J. M. Huber Corp)

5. ASIN N-350 (Thermax 免稅 J.A. Huber Corp)

THE UNIVERSITY OF CHICAGO PRESS

三〇三

• • •

2 PA 301A

每盒 10 元

1. H058C34275VP-375 1767-2167

次々刊行中

温度: 20-27°C

これらの実施例1～5は、処方の中にプラスチック成分を有しない比較例C1、C2およびC3と比較すると、本発明の組成物の加工および物理特性における典型的な改良を示す。存在するプラスチックにより著しく改良された引張強さ、モジュラスおよび耐メタノール性があり、またそれらの特性は再加工した後も大部分維持されている。耐炭化水素溶剤性もまた非常に良好である。

C1およびC2の組成物の圧縮シート、原形のものも再加工されたものも、は表面が粗くかつ厚さも均一でない。他方において、実施例1～5、および本発明のすべての他の組成物（すなわち、実施例6～33）は滑らかな均一なシートを初めにも再加工後にも生成した。

例C3の原形の圧縮シートは、従来の如く、すなわち静的に硬化されたが（同じ組成を有する例C2の動的に硬化されたゴムと対照的に）、滑らかなかつ均一な厚さであり、そして熱可塑性ポリマーを含む実施例1～5に匹敵する初めの諸特性を有する。しかし、例C3の従来の方法により硬

化された組成物を、硬化スクラップおよび未使用の橋かけしたゴムの再練による再加工は非常に困難であり、かなりの時間と労力を要した。その結果として得た再圧縮シートは表面が粗く、厚さが均一でなくかつそりがあった。その再加工された粗シートの特性は、第3表に示されるように、初めに加工されたシートと比較して特性の著しい低下を示した。

実施例6-13

これらの例（第4表）はいろいろなナイロンおよび3種の他の熱可塑性プラスチックをフルオロカーボンエラストマーと共に本発明のブレンド中に使用している。

第4表

成分	6	7	8	9	10	11	12	13
フルオロカーボン エラストマー-ガムA-100(a)	100	100	100	100	100	100	100	100
フルオロカーボン エラストマー-ガムA-115(a)								
硬化マグネシウム(b)(gpr)	3	3	3	3	3	3	3	3
水酸化カルシウム(gpr)	6	6	6	6	6	6	6	6
酸化カルシウム(gpr)								
ビスフェノールA(gpr)	4.46	4.46	4.46	4.46	7.44	2.23	2.23	2.23
トリフェニルベンジル ホスホニウムクロリド(mmr)	1.29	1.29	1.29	1.29	1.29	1.29	1.29	1.29
ナイロン 6(d)(gpr)	26	26	26	26				
ナイロン 66(d)(gpr)								
ナイロン 610(a)(gpr)								
ナイロン 11(f)(gpr)								
ポリカルボナート(d)(gpr)					26			
ポリフェニレンスルフィド(b)(gpr)							43	43
ポリフェニレンエーテルスルホン(i)(gpr)	230	230	230	230	275	230	230	230
レオメーター混合温度 °C	240	270	240	230	265	270	300	300
レオメーター固化温度 °C	240	270	240	240	270	270	250	270

第4表(続き)

成分	6	7	8	9	10	11	12	13
再加工された物性特性								
100%モジュラス	21.4	15.6	21.7	16.7	12.1	6.2	3.5	5.3
伸び	20.3	85	20.0	15.5	8.5	8.1	3.5	4.9
モジュラス	105	90	115	90	172	200	160	180
メタノール中浸漬	77	82	73	63	80	73	72	80
ASTM 3 体積収縮	5.4	6.0	4.8	5.5	4.3	4.3	4.3	4.3
再加工された物性特性								
100%モジュラス	18.1	16.3	18.2	16.9	12.5	5.4	5.7	7.9
伸び	14.1	15.5	13.7	11.8	6.7	6.1	5.7	7.1
モジュラス	168	109	162	188	197	180	170	150
メタノール中浸漬	88	90	91	90	76	72	75	77
ASTM 3 体積収縮	0.8	4.0	4.3	3.2	7.0	7.0	7.0	7.0

a. 無収縮
b. 無収縮
c. 収縮
d. 収縮
e. 収縮
f. 収縮
g. 収縮
h. 収縮
i. 収縮
j. 収縮
k. 収縮
l. 収縮
m. 収縮
n. 収縮
o. 収縮
p. 収縮
q. 収縮
r. 収縮
s. 収縮
t. 収縮
u. 収縮
v. 収縮
w. 収縮
x. 収縮
y. 収縮
z. 収縮
aa. 収縮
ab. 収縮
ac. 収縮
ad. 収縮
ae. 収縮
af. 収縮
ag. 収縮
ah. 収縮
ai. 収縮
aj. 収縮
ak. 収縮
al. 収縮
am. 収縮
an. 収縮
ao. 収縮
ap. 収縮
aq. 収縮
ar. 収縮
as. 収縮
at. 収縮
au. 収縮
av. 収縮
aw. 収縮
ax. 収縮
ay. 収縮
az. 収縮
ba. 収縮
bb. 収縮
bc. 収縮
bd. 収縮
be. 収縮
bf. 収縮
bg. 収縮
bh. 収縮
bi. 収縮
bj. 収縮
bk. 収縮
bl. 収縮
bm. 収縮
bn. 収縮
bo. 収縮
bp. 収縮
bq. 収縮
br. 収縮
bs. 収縮
bt. 収縮
bu. 収縮
bv. 収縮
bw. 収縮
bx. 収縮
by. 収縮
bz. 収縮
ca. 収縮
cb. 収縮
cc. 収縮
cd. 収縮
ce. 収縮
cf. 収縮
cg. 収縮
ch. 収縮
ci. 収縮
cj. 収縮
ck. 収縮
cl. 収縮
cm. 収縮
cn. 収縮
co. 収縮
cp. 収縮
cq. 収縮
cr. 収縮
cs. 収縮
ct. 収縮
cu. 収縮
cv. 収縮
cw. 収縮
cx. 収縮
cy. 収縮
cz. 収縮
da. 収縮
db. 収縮
dc. 収縮
dd. 収縮
de. 収縮
df. 収縮
dg. 収縮
dh. 収縮
di. 収縮
dj. 収縮
dk. 収縮
dl. 収縮
dm. 収縮
dn. 収縮
do. 収縮
dp. 収縮
dq. 収縮
dr. 収縮
ds. 収縮
dt. 収縮
du. 収縮
dv. 収縮
dw. 収縮
dx. 収縮
dy. 収縮
dz. 収縮
ea. 収縮
eb. 収縮
ec. 収縮
ed. 収縮
ee. 収縮
ef. 収縮
eg. 収縮
eh. 収縮
ei. 収縮
ej. 収縮
ek. 収縮
el. 収縮
em. 収縮
en. 収縮
eo. 収縮
ep. 収縮
eq. 収縮
er. 収縮
es. 収縮
et. 収縮
eu. 収縮
ev. 収縮
ew. 収縮
ex. 収縮
ey. 収縮
ez. 収縮
fa. 収縮
fb. 収縮
fc. 収縮
fd. 収縮
fe. 収縮
ff. 収縮
fg. 収縮
fh. 収縮
fi. 収縮
fj. 収縮
fk. 収縮
fl. 収縮
fm. 収縮
fn. 収縮
fo. 収縮
fp. 収縮
fq. 収縮
fr. 収縮
fs. 収縮
ft. 収縮
fu. 収縮
fv. 収縮
fw. 収縮
fx. 収縮
fy. 収縮
fz. 収縮
ga. 収縮
gb. 収縮
gc. 収縮
gd. 収縮
ge. 収縮
gf. 収縮
gg. 収縮
gh. 収縮
gi. 収縮
gj. 収縮
gk. 収縮
gl. 収縮
gm. 収縮
gn. 収縮
go. 収縮
gp. 収縮
gq. 収縮
gr. 収縮
gs. 収縮
gt. 収縮
gu. 収縮
gv. 収縮
gw. 収縮
gx. 収縮
gy. 収縮
gz. 収縮
ha. 収縮
hb. 収縮
hc. 収縮
hd. 収縮
he. 収縮
hf. 収縮
hg. 収縮
hh. 収縮
hi. 収縮
hj. 収縮
hk. 収縮
hl. 収縮
hm. 収縮
hn. 収縮
ho. 収縮
hp. 収縮
hq. 収縮
hr. 収縮
hs. 収縮
ht. 収縮
hu. 収縮
hv. 収縮
hw. 収縮
hx. 収縮
hy. 収縮
hz. 収縮
ia. 収縮
ib. 収縮
ic. 収縮
id. 収縮
ie. 収縮
if. 収縮
ig. 収縮
ih. 収縮
ii. 収縮
ij. 収縮
ik. 収縮
il. 収縮
im. 収縮
in. 収縮
io. 収縮
ip. 収縮
iq. 収縮
ir. 収縮
is. 収縮
it. 収縮
iu. 収縮
iv. 収縮
iw. 収縮
ix. 収縮
iy. 収縮
iz. 収縮
ja. 収縮
jb. 収縮
jc. 収縮
jd. 収縮
je. 収縮
jf. 収縮
jg. 収縮
jh. 収縮
ji. 収縮
jj. 収縮
jk. 収縮
jl. 収縮
jm. 収縮
jn. 収縮
jo. 収縮
jp. 収縮
jq. 収縮
jr. 収縮
js. 収縮
jt. 収縮
ju. 収縮
jv. 収縮
jw. 収縮
jx. 収縮
jy. 収縮
jz. 収縮
ka. 収縮
kb. 収縮
kc. 収縮
kd. 収縮
ke. 収縮
kf. 収縮
kg. 収縮
kh. 収縮
ki. 収縮
kj. 収縮
kl. 収縮
km. 収縮
kn. 収縮
ko. 収縮
kp. 収縮
kq. 収縮
kr. 収縮
ks. 収縮
kt. 収縮
ku. 収縮
kv. 収縮
kw. 収縮
kx. 収縮
ky. 収縮
kz. 収縮
la. 収縮
lb. 収縮
lc. 収縮
ld. 収縮
le. 収縮
lf. 収縮
lg. 収縮
lh. 収縮
li. 収縮
lj. 収縮
lk. 収縮
ll. 収縮
lm. 収縮
ln. 収縮
lo. 収縮
lp. 収縮
lq. 収縮
lr. 収縮
ls. 収縮
lt. 収縮
lu. 収縮
lv. 収縮
lw. 収縮
lx. 収縮
ly. 収縮
lz. 収縮
ma. 収縮
mb. 収縮
mc. 収縮
md. 収縮
me. 収縮
mf. 収縮
mg. 収縮
mh. 収縮
mi. 収縮
mj. 収縮
mk. 収縮
ml. 収縮
mm. 収縮
mn. 収縮
mo. 収縮
mp. 収縮
mq. 収縮
mr. 収縮
ms. 収縮
mt. 収縮
mu. 収縮
mv. 収縮
mw. 収縮
mx. 収縮
my. 収縮
mz. 収縮
na. 収縮
nb. 収縮
nc. 収縮
nd. 収縮
ne. 収縮
nf. 収縮
ng. 収縮
nh. 収縮
ni. 収縮
nj. 収縮
nk. 収縮
nl. 収縮
nm. 収縮
nn. 収縮
no. 収縮
np. 収縮
nq. 収縮
nr. 収縮
ns. 収縮
nt. 収縮
nu. 収縮
nv. 収縮
nw. 収縮
nx. 収縮
ny. 収縮
nz. 収縮
oa. 収縮
ob. 収縮
oc. 収縮
od. 収縮
oe. 収縮
of. 収縮
og. 収縮
oh. 収縮
oi. 収縮
oj. 収縮
ok. 収縮
ol. 収縮
om. 収縮
on. 収縮
oo. 収縮
op. 収縮
oq. 収縮
or. 収縮
os. 収縮
ot. 収縮
ou. 収縮
ov. 収縮
ow. 収縮
ox. 収縮
oy. 収縮
oz. 収縮
pa. 収縮
pb. 収縮
pc. 収縮
pd. 収縮
pe. 収縮
pf. 収縮
pg. 収縮
ph. 収縮
pi. 収縮
pj. 収縮
pk. 収縮
pl. 収縮
pm. 収縮
pn. 収縮
po. 収縮
pp. 収縮
pq. 収縮
pr. 収縮
ps. 収縮
pt. 収縮
pu. 収縮
pv. 収縮
pw. 収縮
px. 収縮
py. 収縮
pz. 収縮
qa. 収縮
qb. 収縮
qc. 収縮
qd. 収縮
qe. 収縮
qf. 収縮
qg. 収縮
qh. 収縮
qi. 収縮
qj. 収縮
qk. 収縮
ql. 収縮
qm. 収縮
qn. 収縮
qo. 収縮
qp. 収縮
qq. 収縮
qr. 収縮
qs. 収縮
qt. 収縮
qu. 収縮
qv. 収縮
qw. 収縮
qx. 収縮
qy. 収縮
qz. 収縮
ra. 収縮
rb. 収縮
rc. 収縮
rd. 収縮
re. 収縮
rf. 収縮
rg. 収縮
rh. 収縮
ri. 収縮
rj. 収縮
rk. 収縮
rl. 収縮
rm. 収縮
rn. 収縮
ro. 収縮
rp. 収縮
rq. 収縮
rr. 収縮
rs. 収縮
rt. 収縮
ru. 収縮
rv. 収縮
rw. 収縮
rx. 収縮
ry. 収縮
rz. 収縮
sa. 収縮
sb. 収縮
sc. 収縮
sd. 収縮
se. 収縮
sf. 収縮
sg. 収縮
sh. 収縮
si. 収縮
sj. 収縮
sk. 収縮
sl. 収縮
sm. 収縮
sn. 収縮
so. 収縮
sp. 収縮
sq. 収縮
sr. 収縮
ss. 収縮
st. 収縮
su. 収縮
sv. 収縮
sw. 収縮
sx. 収縮
sy. 収縮
sz. 収縮
ta. 収縮
tb. 収縮
tc. 収縮
td. 収縮
te. 収縮
tf. 収縮
tg. 収縮
th. 収縮
ti. 収縮
tj. 収縮
tk. 収縮
tl. 収縮
tm. 収縮
tn. 収縮
to. 収縮
tp. 収縮
tq. 収縮
tr. 収縮
ts. 収縮
tt. 収縮
tu. 収縮
tv. 収縮
tw. 収縮
tx. 収縮
ty. 収縮
tz. 収縮
ua. 収縮
ub. 収縮
uc. 収縮
ud. 収縮
ue. 収縮
uf. 収縮
ug. 収縮
uh. 収縮
ui. 収縮
uj. 収縮
uk. 収縮
ul. 収縮
um. 収縮
un. 収縮
uo. 収縮
up. 収縮
uq. 収縮
ur. 収縮
us. 収縮
ut. 収縮
uu. 収縮
uv. 収縮
uw. 収縮
ux. 収縮
uy. 収縮
uz. 収縮
va. 収縮
vb. 収縮
vc. 収縮
vd. 収縮
ve. 収縮
vf. 収縮
vg. 収縮
vh. 収縮
vi. 収縮
vj. 収縮
vk. 収縮
vl. 収縮
vm. 収縮
vn. 収縮
vo. 収縮
vp. 収縮
vq. 収縮
vr. 収縮
vs. 収縮
vt. 収縮
vu. 収縮
vv. 収縮
vw. 収縮
vx. 収縮
vy. 収縮
vz. 収縮
wa. 収縮
wb. 収縮
wc. 収縮
wd. 収縮
we. 収縮
wf. 収縮
wg. 収縮
wh. 収縮
wi. 収縮
wj. 収縮
wk. 収縮
wl. 収縮
wm. 収縮
wn. 収縮
wo. 収縮
wp. 収縮
wq. 収縮
wr. 収縮
ws. 収縮
wt. 収縮
wu. 収縮
wv. 収縮
ww. 収縮
wx. 収縮
wy. 収縮
wz. 収縮
xa. 収縮
xb. 収縮
xc. 収縮
xd. 収縮
xe. 収縮
xf. 収縮
xg. 収縮
xh. 収縮
xi. 収縮
xj. 収縮
xk. 収縮
xl. 収縮
xm. 収縮
xn. 収縮
xo. 収縮
xp. 収縮
xq. 収縮
xr. 収縮
xs. 収縮
xt. 収縮
xu. 収縮
xv. 収縮
xw. 収縮
xx. 収縮
xy. 収縮
xz. 収縮
ya. 収縮
yb. 収縮
yc. 収縮
yd. 収縮
ye. 収縮
yf. 収縮
yg. 収縮
yh. 収縮
yi. 収縮
yj. 収縮
yk. 収縮
yl. 収縮
ym. 収縮
yn. 収縮
yo. 収縮
yp. 収縮
yq. 収縮
yr. 収縮
ys. 収縮
yt. 収縮
yu. 収縮
yv. 収縮
yw. 収縮
yx. 収縮
yy. 収縮
yz. 収縮
za. 収縮
zb. 収縮
zc. 収縮
zd. 収縮
ze. 収縮
zf. 収縮
zg. 収縮
zh. 収縮
zi. 収縮
zj. 収縮
zk. 収縮
zl. 収縮
zm. 収縮
zn. 収縮
zo. 収縮
zp. 収縮
zq. 収縮
zr. 収縮
zs. 収縮
zt. 収縮
zu. 収縮
zv. 収縮
zw. 収縮
zx. 収縮
zy. 収縮
zz. 収縮

これらの実施例は一般に例C1、C2およびC3と比較すると、処方中に存在するプラスチックによる加工および物理特性における典型的な改良を示す。CaOを含む実施例12および13について物理特性は再加工の後に向上しているが、一方他の例については再加工が結果として僅かながら低下をもたらしている。

実施例14-19

これらの実施例(第5表)はいろいろな熱可塑性プラスチックをフルオロカーボンエラストマーと共に本発明のブレンド中に使用している。

成分	実施例	第5表					成分	実施例	第5表				
		14	15	16	17	18	19						
初期の物理特性													
引張強さ	MPa	9.0	11.8	9.7	17.1	16.3	7.0						
100%キジュラス	MPa	7.3	8.3	6.0	16.0	11.2	4.7						
破断点伸び率	%	128	168	236	112	175	239						
硬さ Shore-A2	%	78	81	82	87	89	73						
メタノール抽出率	%	159	128	201	111	85	202						
フェニル抽出率	%	5.3	3.1	1.7	3.1	2.0	2.5						
ASTM D1131抽出率	%	5.2	0.7	1.8	1.5	2.0	3.0						
再加工された物理特性													
引張強さ	MPa	7.9	13.5	7.4	16.6	5.9	6.3						
100%キジュラス	MPa	6.4	9.2	5.0	15.1	9.3	4.6						
破断点伸び率	%	162	166	267	119	230	239						
硬さ Shore-A2	%	79	82	84	87	88	72						
メタノール抽出率	%	152	129	176	107	84	218						
フェニル抽出率	%	5.0	2.9	3.9	2.5	4.2	4.4						
ASTM D1131抽出率	%	4.9	0.2	2.2	3.8	2.2	5.0						
a. 第1表参照													
b. MCJITE D													
c. P7, 第1表													
d. P4, 第1表													
e. P6, 第1表													
f. P9, 第1表													
g. 第1表参照													
h. P5, 第1表													
i. P11, 第1表													
j. P10, 第1表													
k. P12, 第1表													
l. P8, 第1表													

成分	14	15	第5号	16	17	18	19
フルオロカーボン							
エラストマーA-100(a)	100	100	100	100	100	100	100
硬化マグネシウム(b)(gr)	3	3	3	3	3	3	3
水酸化ナトリウム(c)(gr)	6	6	6	6	6	6	6
ビスフェノールA(d)(gr)	4.46	4.46	4.46	4.46	4.46	4.46	4.46
トリフェニルベンジル							
ネオペンタメチンクロリド(e)(gr)	1.29	1.29	1.29	1.29	1.29	1.29	2.06
ポリジメチルシロキサン(f)(gr)	16						10
オキシド(g)(gr)	10	20					
ポリスルホン(h)(gr)		6					
ポリカルボナート(i)(gr)							
ナイロン 6(j)(gr)							
ポリブチレン							
テレフタート(k)(gr)			13			13	
ポリエーテルイミド(l)(gr)			13				
ナイロン 11(m)(gr)				10			
ナイロン 66(n)(gr)				16			
ナイロン 610(o)(gr)							
ポリエーテルエーテルケトン(p)(gr)							10
レオメータ-硬化温度 ℃	290-300	280-285	255-265	255-265	255-260	235-240	330-345
レオメータ-硬化温度 ℃	270-280	265-270	235-240	235-240	235-240	235-240	240-240
硬化形状温度 ℃	240	240	240	240	240	240	240

第6表

成分	実施例	20	21	22	23	24
フルオロカーボン						
エラストマー(a)		100				
A-0			100			
B-85				23	100	
C-35						100
D-66						
E						
A-20				77		
酸化マグネシウム(b) (phr)		3	3	3.9	3	3
水酸化カルシウム (phr)		6	6	7.8	6	6
ビスフェノールA ¹⁸ (phr)		7.44	4.46	8.93	4.46	4.46
トリフェニルベンジル						
ホスホニウムクロリド (mmol)		1.23	1.23	1.23		1.23
トリブチル(メトキシ)プロピル						
ホスホニウムクロリド (mmol)		21	21	21	2.90	21
ナイロン610(c) (phr)		5	5	5	5	5
ナイロン11(d) (phr)		230	235	235	235	235
レオメーター混合温度 °C		240	240	240	240	240
レオメーター硬化温度 °C		230	235	195	235	235
レオメーター硬化温度 °C		240	240	240	240	240
圧縮成形温度 °C		240	240	240	240	240

これらの実施例は、例C1、C2およびC3と比較すると、加工および物理特性における典型的な改良を示している。再加工の後も引張強さおよび耐メタノール性の低下は殆どないかまたは全くない。これらはまた他の種類のフッ素化エラストマーへの本発明の一般の適用を示すものである。

実施例25-29

これらの実施例(第7表)はいろいろな硬化剤並びに放射線照射を硬化の手段として用いる。2種のナイロンのブレンドがプラスチック成分を構成している。硬化促進剤(オニウム化合物)は実施例28と29においては使用されなかった。

第6表続き

成分	実施例	20	21	22	23	24
初めの物理特性						
引張強さ	MPa	7.8	10.1	13.1	7.1	18.2
100%モジュラス	MPa	6.9	5.5	4.8	6.9	13.2
破断伸び率	%	142	306	300	138	211
硬さ ショアーD		80	86	72	84	91
メタノール体膨潤	%	159	--	89	9.6	5.8
フェニルC体膨潤	%	3.1	--	3.0	34	1.0
ASTM D1131体膨潤	%	2.0	--	3.0	5.4	2.1
再加工程の物理特性						
引張強さ	MPa	9.7	8.4	13.1	7.2	17.9
100%モジュラス	MPa	9.5	5.0	7.2	7.0	12.4
破断伸び率	%	117	258	233	134	225
硬さ ショアーD		85	87	78	85	91
メタノール体膨潤	%	148	--	87	11.3	5.6
フェニルC体膨潤	%	3.0	--	3.0	35	1.1
ASTM D1131体膨潤	%	2.0	--	3.0	8.0	0

a. 第18表参照
b. MGLITE D
c. P12, 第18表
d. P11, 第18表

第7表

成分	実施例	25	26	27	28	29
フルオロカーボン						
エラストマーA-100(a)		100	100	100	100	100
酸化マグネシウム(b) (phr)		3	3	3	3	3
水酸化カルシウム (phr)		6	6	6	6	6
アントラフラビン酸 (mmol)		8.33				
1,1,6,6-テトラヒドロククタフルオロヘキサジオール (mmol)			7.63			
ビスフェノールS (mmol)				8.0		
1,6-ヘキサメチレンジアミン						
カルバマート D1AX NaI (mmol)					4.69	
放射線(c)						
トリフェニルベンジル						
ホスホニウムクロリド (mmol)		1.23	1.23	1.23		
ナイロン610(d) (phr)		21	21	21	21	21
ナイロン11(e) (phr)		5	5	5	5	5
レオメーター混合温度 °C		230	230	230	230	230
レオメーター硬化温度 °C		240	240	240	240	240
レオメーター硬化温度 °C		230	230	230	230	230
圧縮成形温度 °C		240	240	240	240	240

第8表					第7表					
実施例	30	31	32	33	実施例	25	26	27	28	29
成分					成分					
フルオロカーボン					初めの物理特性					
エラストマーA-100(a)	100	100	100	100	引張強さ	MPa	21.2	15.4	22.2	11.1
酸化マグネシウム(b)(ahr)	3	3	3	3	100%モジュラス	MPa	17.9	11.5	18.4	11.4
水酸化カルシウム(ahr)	6	6	6	6	破断点伸び率	%	136	212	141	109
ビスフェノールA ¹ (ahr)	5.95	5.95	5.95	5.95	硬さ ショアーA2	%	89	89	91	94
テトラブチルアンモニウム					メタノール体積膨潤	%	80	187	84	132
イオジド(ahr)	2.71				フェニルC体積膨潤	%	2.8	2.9	2.5	2.2
1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7:					ASTM D1131 体積膨潤	%	2.2	1.1	1.9	2.2
ニッケルクロロリド錯体(ahr)		0.59			再加工された物理特性					
ベンジルトリス(ジメチルアミノ)			4.0		引張強さ	MPa	18.8	9.5	20.1	8.5
ホスホニウムクロロリド(ahr)					100%モジュラス	MPa	16.3	7.6	13.7	8.5
トリトリルホルムクロロリド(ahr)					破断点伸び率	%	131	228	193	113
ナイロン610(c)(ahr)	21	21	21	4.0	硬さ ショアーA2	%	89	87	92	85
ナイロン11(d)(ahr)	5	5	5	5	メタノール体積膨潤	%	79	160	91	124
レオメーター混合温度 °C	230-	230-	230-	230-	フェニルC体積膨潤	%	3.0	3.8	3.4	1.9
	240	240	240	240	ASTM D1131 体積膨潤	%	2.0	1.2	2.0	0
レオメーター硬化温度 °C	230-	230-	230-	230-						
	240	240	240	240						
田舎成温度 °C	240	240	240	240						
a. 第10表参照										
b. MAGLITE D										
c. コバライト60源からの5メガラド放射線										
d. PI2, 第14表										
e. PI1, 第14表										

a. 第18表参照
b. MUCILITE D
c. コバソルト655から0.5%メガラド添加
d. P12, 第18表
e. P11, 第18表

これらの実施例は、例C1、C2およびC3と比較すると、加工および物理特性における典型的な改良を示している。再加工の後も引張強さおよび耐メタノール性の低下は殆どないかまたは全くない。これらはまた他の種類の硬化剤への本発明の一般的適用を示す。

実施例30-33

これらの実施例(第8表)はいろいろな硬化促進剤を使用している。2種のナイロンのブレンドがプラスチック成分を構成している。

成分		第8表			
実施例	30	31	32	33	実施例
成分					
フルオロカーボン					
エラストマー-A(100(a))	14.1	20.1	19.0	21.0	MPa
酸化マグネシウム(B)(a ₁)	11.1	17.6	15.4	17.8	MPa
水酸化カルシウム(a ₂)	204	130	143	123	%
ビスフェノールA(B)(a ₃)	90	92	92	88	%
テトラブチルアンモニウム	188	80	58	77	%
イオジド	2.7	3.7	3.5	3.0	%
1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7:	2.2	3.2	3.2	1.0	%
ニッケルクロロリド(amt)					%
ベンジルトリス(ジメチルアミノ)					%
ホスホニウムクロロリド(amt)					%
トリトリルホルムクロロリド(amt)					%
ナイロン610(C)(a ₄)					%
ナイロン11(d)(a ₅)					%
レオメーター混合温度 °C					%
レオメーター硬化温度 °C					%
田舎成温度 °C					%

a. 第18表参照
b. MUCILITE D
c. P12, 第18表
d. P11, 第18表

これらの実施例は、例 C 1, C 2 および C 3 と比較すると、加工および物理特性における典型的な改良を示している。再加工の後も引張強さおよび耐メタノール性の低下は殆どない。これらはまた他の種類の硬化促進剤への本発明の一般的適用を示す。

実施例 3 4 - 3 5

これらの実施例（第 9 表）は硬化性組成物の中に、酸化カルシウムおよび水酸化カルシウムの 3 : 2 重量比のブレンドと「アミン型」酸化防止剤を組み入れることにより達成し得る熱安定性の改良を示す。2 種のナイロンのブレンドがプラスチック成分を構成する。

その他の改変された態様も本発明の範囲を逸脱することなしに可能である。

代 理 人 浅 村 皓

成分	実施例	第 9 表	34	35
フルオロカーボンエラストマー(a)				
A-20		77	23	77
C-35		3	9.2	23
酸化マグネシウム(b)		6	6.2	9.2
酸化カルシウム		6.9	6.3	6.2
水酸化カルシウム		1.0	1.0	6.3
ビスフェノールA(c)		1.4	1.5	1.0
トリブチルアルミニウム				
クロリド(amt)				
カーボンブラック				
N-990				
N-326				
Agemla White M(c)				
熱可塑性プラスチック				
ナイロン610(d)		19	15.4	0.8
ナイロン 11(e)		3.8	3.8	15.4
レオマーター混合および硬化温度で		230	230	3.8
熱安定性(200°C)				230
全重量損失				4.4
wt. %				0.21
平均重量損失, wt. %/時				

* P10. 指示あるときを除く a. 第18表参照 b. MAGLITE D c. ジ・β-ナフタルバラフエニレンジアミン、R. T. Vanderbilt, Inc. より入手可能 (融点約224-230 °C)

d. P12, 第11表 e. P11, 第11表

第1頁の続き

⑤Int. Cl. ³	識別記号	庁内整理番号
C 08 K 5/04	K J J	7167-4 J
C 08 L 5/17	K J K	7167-4 J
C 08 L 27/12	L G E	7445-4 J
101/00	L S Y	8016-4 J
//(C 08 L 27/12 101:00)		8016-4 J
⑦発明者	チャールズ トーマス ノバツク	アメリカ合衆国 ミネソタ州 セント ポール, 3 エム センター (番地なし)

手続補正書 (自発)

平成3年 1 月 2 / 日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

平成2年特許願第 311250 号

2. 発明の名称

ポリマーブレンド組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 ミネソタ マイニング アンド
マニファクチュアリング コンパニー

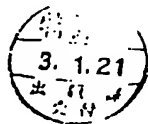
4. 代 理 人

居 所 〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
新 大 手 町 ビ ル デ ィ ング 331
電 話 (3211) 3 6 5 1 (代 表)
氏 名 (6669) 浅 村 皓



5. 補正の対象

明 細 書



6. 補正の内容

別紙のとおり
明細書の浄書 (内容に変更なし)